

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-283950

(43)Date of publication of application : 29.10.1996

(51)Int.Cl. C23C 18/20
C23C 18/28
C25D 1/00
C25D 5/56
G11B 7/26

(21)Application number : 07-084353

(71)Applicant : KAO CORP

(22)Date of filing : 10.04.1995

(72)Inventor : KAMIYAMA KENICHI
TSURUGA TETSUYA
ICHIMURA IKUHISA

(54) ELECTROLESS PLATING METHOD AND PRODUCTION OF STAMPER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an excellent plated film without deteriorating the surface of a substrate by treating the surface of a resin molding substrate, on which a photoresist film is formed, with a specific copolymer, activating to adsorb a catalyst nucleus and electroless plating.

CONSTITUTION: The surface of the substrate is treated with the copolymer having a quaternary ammonium salt residual group and an ethylene glycol residual chain group in the side chain. Next, the surface is treated with a tin-palladium based activating agent and plated after the catalyst nucleus is adsorbed thereon. The polymer is a copolymer of a monomer having the ammonium salt group, a monomer having ethylene glycol and preferably further a monomer having ≥ 4 C hydrocarbon or one obtained by making the copolymer quaternary. At the time of treating, it is preferable to dip the substrate into 1-5wt.% aq. solution of the polymer for 0.3-3min or to spray the polymer solution to the substrate. And the electroless plating solution is not particularly restricted, but nickel base is preferable.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The nonelectrolytic-plating approach which is the nonelectrolytic-plating approach of performing nonelectrolytic plating to the front face of a substrate on which it comes to allot resin by the front face or the predetermined pattern of a resin Plastic solid , and is characterize by to process with nonelectrolytic-plating liquid and to make a metal coat form after processing with a tin-palladium system activator after processing the above-mentioned front face with the copolymer which has quarternary-ammonium-salt residue and ethylene glycol chain residue in a side chain , and making a catalyst nucleus stick to this front face .

[Claim 2] The above-mentioned polymer is the nonelectrolytic plating approach according to claim 1 characterized by being the copolymer obtained by copolymerizing the monomer which has a quarternary-ammonium-salt radical at least, and the monomer which has an ethylene glycol chain.

[Claim 3] The above-mentioned polymer is the nonelectrolytic plating approach according to claim 2 characterized by being the copolymer obtained by copolymerizing the monomer which has a quarternary-ammonium-salt radical, the monomer which has an ethylene glycol chain, and the monomer which has a with a carbon numbers of four or more hydrocarbon.

[Claim 4] the copolymerization object obtained by the above-mentioned polymer copolymerizing the monomer which has an amine radical at least, and the monomer which has an ethylene glycol chain -- 4 -- the nonelectrolytic plating approach according to claim 1 characterized by being the copolymer obtained by class-izing.

[Claim 5] the copolymerization object obtained by the above-mentioned polymer copolymerizing the monomer which has an amine radical, the monomer which has an ethylene glycol chain, and the monomer which has a with a carbon numbers of four or more hydrocarbon -- 4 -- the nonelectrolytic plating approach according to claim 4 characterized by being the copolymer obtained by class-izing.

[Claim 6] The substrate it comes to allot resin to by the above-mentioned predetermined pattern is the nonelectrolytic plating approach according to claim 1 to 5 characterized by exposing and developing this photopolymer, making this photopolymer remain by the predetermined pattern, and being formed after applying a photopolymer on a glass substrate.

[Claim 7] Form an optical sensitization layer in a substrate and this optical sensitization layer is exposed according to desired data. By performing nonelectrolytic plating for the front face of the substrate which supports this optical sensitization layer that develops this exposed optical sensitization layer and remains by the predetermined pattern by the nonelectrolytic plating approach according to claim 1 The manufacture approach of the stamper for manufacture of the optical disk which processes electric conduction-ization and forms a metal layer in this electric-conduction-ized front face by electrocasting.

[Claim 8] The optical sensitization layer formation process which forms an optical sensitization layer in a substrate, and the desiccation process which dries this optical sensitization layer, An electric conduction chemically-modified [which electric-conduction--ization-processes the front face of the substrate which supports the sensitization process which exposes this optical sensitization layer according to desired data, and this optical sensitization layer that develops this exposed optical sensitization layer and remains by the predetermined pattern] degree, In the manufacture approach of a stamper used for manufacture of the optical disk which performs the metal layer formation process which forms a metal layer in this electric-conduction-ized front face by electrocasting It is the manufacture approach of the stamper characterized by performing the above-mentioned electric conduction-ized processing of an electric conduction chemically-modified [above-mentioned] degree by the nonelectrolytic plating approach according to claim 1.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the manufacture approach of the stamper which used for the detail further the nonelectrolytic plating approach and this nonelectrolytic plating approach of performing non-electrolyzed nickel plating to an optical sensitization layer, the substrate with which the photoresist film is specifically formed good about the nonelectrolytic plating approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] A nonelectrolytic plating method is a metal or the approach of carrying out an alloy deposit on the front face of the galvanized body by making a metal ion return with the reducing agent contained in the solution. Although this nonelectrolytic plating approach is used for electromagnetic wave shielding of formation of the circuit pattern in current and a printed circuit, formation of the substrate film on through-hole plating and the substrate for hard disks, and covering of a computer etc., it is one of the Field of application also with leading original recording (stamper) production for manufacturing optical disks, such as a compact disk (CD) and a videodisk.

[0003] For example, the above-mentioned stamper is the following, and is made and produced. That is, after carrying out the coat of the positive type photoresist so that it may become uniform thickness, forming a photoresist layer on a glass substrate with a smooth front face and drying this, the sensitization part which followed the information signal at this photoresist layer using the laser beam is formed, by subsequently developing this with a developer, dissolution removal of this sensitization part is carried out, and the pit of an information signal is formed. Next, non-electrolyzed nickel plating is performed to this front face, and an information record original recording front face is electric-conduction--ization-processed. Then, a nickel layer is formed by electrocasting, this is exfoliated, and the original recording for shaping (stamper) is obtained.

[0004] the conductor in the manufacture of a stamper mentioned above as a metal which may deposit by such nonelectrolytic plating method although some classes, such as silver, copper and nickel, and gold, were known -- in processing, greatly [there are few defects of a pinhole etc. and / a degree of hardness], nickel with sufficient concordance with the nickel electrocasting film of a back process is effective, and is used widely.

[0005] By the way, in order to make a metal coat form in the front face by the nonelectrolytic plating method by using a nonmetal as the galvanized body generally, the method of making the catalyst which serves as a start point of a metal deposit reaction on this front face as the pretreatment adsorb, and depositing a metal by making this into a nucleus is common. Therefore, the big effect about the ability of the adsorbed state and the amount of adsorption of a catalyst nucleus which are formed of the catalyst which the catalyst was made to stick to good [how], or was adsorbed to perform nonelectrolytic plating good is done.

[0006] It is common to use the tin-palladium system activator containing both tin ion and palladium ion called the so-called catalyst as the above-mentioned catalyst. Although this catalyst is a colloid activator obtained by mixing stannous chloride and a palladium chloride, in order to make this catalyst stick to a resin front face good and to form a catalyst nucleus good, it needs to pretreat. As the approach of the above-mentioned pretreatment, first, since the chemical resistance of this photoresist is not enough when galvanizing on the photoresist front face in manufacture of the above-mentioned stamper although the etching processing by the chromium-sulfate acid is mentioned, the front face of this photoresist is degraded greatly and there is a problem of the ability not to make a good pit form. Moreover, in order to solve such a problem, the surfactant system processing agent is developed, but this surfactant system processing agent has the problem that the above-mentioned photoresist cannot be dissolved, or the adsorption power of a surfactant is conversely weak and reforming with the above-mentioned sufficient front face to which the above-mentioned catalyst is made to stick good cannot be performed, in order to show strong alkalinity.

[0007] Therefore, without degrading the front face of the resin arranged on the substrate, or a resin Plastic solid, the purpose of this invention forms a catalyst nucleus in front faces, such as resin, good and is to offer the nonelectrolytic plating approach that nonelectrolytic plating can be performed good.

[0008]

[Means for Solving the Problem] this invention persons did the knowledge of the ability to attain the above-mentioned purpose by performing nonelectrolytic plating, after processing the resin front face with the specific copolymer, as a result of inquiring wholeheartedly that the above-mentioned technical problem should be canceled.

[0009] This invention is the nonelectrolytic plating approach of performing nonelectrolytic plating to the front face of a substrate on which it was made based on the above-mentioned knowledge, and comes to allot resin by the front face or the predetermined pattern of a resin Plastic solid. After processing the above-mentioned front face with the copolymer which has quarternary-ammonium-salt residue and ethylene glycol chain residue in a side chain, After processing with a tin-palladium system activator and making a catalyst nucleus stick to this front face, it processes with nonelectrolytic plating liquid and the nonelectrolytic plating approach characterized by making a metal coat form is offered.

[0010] Moreover, this invention forms an optical sensitization layer in a substrate, and this optical sensitization layer is exposed according to desired data. By performing nonelectrolytic plating for the front face of the substrate which supports this optical sensitization layer that develops this exposed optical sensitization layer and remains by the predetermined pattern by the nonelectrolytic plating approach of above-mentioned this invention The manufacture approach of the stamper for manufacture of the optical disk which processes and forms a metal layer in this electric-conduction-ized front face by electrocasting is offered electric conduction-ization.

[0011] Furthermore, the desiccation process which this invention makes dry the optical sensitization layer formation process which forms an optical sensitization layer in a substrate, and this optical sensitization layer, An electric conduction chemically-modified [which electric-conduction-ization-processes the front face of the substrate which supports the sensitization process which exposes this optical sensitization layer according to desired data, and this optical sensitization layer that develops this exposed optical sensitization layer and remains by the predetermined pattern] degree, In the manufacture approach of a stamper used for manufacture of the optical disk which performs the metal layer formation process which forms a metal layer in this electric-conduction-ized front face by electrocasting It is the manufacture approach of the stamper characterized by performing the above-mentioned electric conduction-ized processing of an electric conduction chemically-modified [above-mentioned] degree by the nonelectrolytic plating approach of above-mentioned this invention.

[0012] Hereafter, the nonelectrolytic plating approach of this invention is explained to a detail. In this invention, glass, a silicon wafer, a ceramic, resin, etc. can be mentioned as the above-mentioned resin Plastic solid with which nonelectrolytic plating is performed.

[0013] Moreover, the substrate it comes to allot resin to by the predetermined pattern used by facing manufacturing La Stampa for manufacture of an optical disk etc. as a substrate with which it comes to allot resin by the above-mentioned predetermined pattern by which nonelectrolytic plating is performed in this invention is mentioned. concrete -- being alike -- after applying a photopolymer (positive type photoresist) on a glass substrate, this photopolymer is exposed and developed according to desired data (they are the dissolution and removal about a sensitization part), and the thing which makes this photopolymer of a solvent insolubilization part come to remain by the predetermined pattern is mentioned.

[0014] Moreover, the above-mentioned copolymer (henceforth "Copolymer A") used in this invention is a copolymer which has quarternary-ammonium-salt residue and ethylene glycol chain residue in a side chain. Although it is desirable for the principal chain to be the thing of C-C association fundamentally as for this copolymer, amide association, imide association, a urethane bond, peptide linkage, an ester bond, or ether linkage may occur.

[0015] Specifically as the above-mentioned copolymer, the copolymer of the following ** and ** etc. is mentioned.

** . Copolymer obtained by copolymerizing the monomer which has a quarternary-ammonium-salt radical at least, and the monomer which has an ethylene glycol chain.

** . -- the copolymerization object obtained by copolymerizing the monomer which has an amine radical at least, and the monomer which has an ethylene glycol chain -- 4 -- the copolymer obtained by class-izing.

[0016] Moreover, as a copolymer of the above-mentioned **, the copolymer of following **' is desirable and the copolymer of following **' is desirable as a copolymer of the above-mentioned **.

** The copolymer obtained by copolymerizing the monomer which has ' . quarternary-ammonium-salt radical, the monomer which has an ethylene glycol chain, and the monomer which has a with a carbon numbers of four or more hydrocarbon.

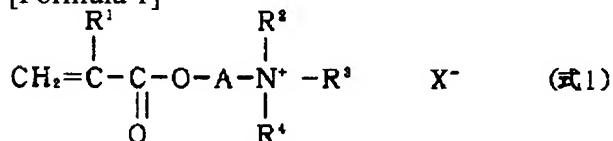
** the copolymerization object obtained by copolymerizing the monomer which has ' . amine radical, the monomer

which has an ethylene glycol chain, and the monomer which has a with a carbon numbers of four or more hydrocarbon - 4 -- the copolymer obtained by class-

[0017] Although it has the 4th class ammonium, and it will not be limited as a monomer which has the above-mentioned quarternary-ammonium-salt radical if copolymerization is possible, acrylate (meta), acrylamides, allyl compound ether, vinyl ether, vinyl ester, a styrene derivative, etc. are mentioned, and the acrylate which has a quarternary-ammonium-salt radical especially (meta), and acrylamide are mentioned preferably. Specifically as acrylate which has this quarternary-ammonium-salt radical (meta), the compound expressed with the following general formula [-izing 1] is mentioned. moreover, a betaine mold, for example, dimethylamino ethyl acrylate, -- bromine ethanol or sodium chloro acetate -- 4 -- the monomer obtained by class-izing is contained.

[0018]

[Formula 1]



(式中、R¹ は水素原子または-CH₃を示し、R² 及びR³ は、それぞれ、水素原子、炭素数1～4のアルキル基又は炭素数1～4のヒドロキシアルキル基を示す。また、Aは、炭素数1～10のアルキレン基又は炭素数1～10のヒドロキシアルキル基を示し、R⁴ は炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～10のヒドロキシアルキル基または炭素数1～10のアラルキル基を示す。また、Xは対アニオンを示す)

[0019] moreover, X- as the shown opposite anion -- for example, CH₃SO₄-, C₂H₅SO₄-, Cl-, Br-, HSO₄-, H₂PO₄-, CH₃COO-, CH₃SO₃-, and NO₃- etc. -- it is mentioned.

[0020] Moreover, although the monomer which has the above-mentioned ethylene glycol chain has an ethylene glycol chain in a molecule, and it will not be restricted especially if it is the compound which can be copolymerized, the acrylate (meta) which has an ethylene glycol chain, acrylamides, allyl compound ether, vinyl ether, vinyl ester, a styrene derivative, etc. are mentioned into a molecule, and the acrylate which has an ethylene glycol chain especially (meta) is mentioned preferably. As acrylate which has this ethylene glycol chain (meta), the ECHIEN glycol monochrome (meta) acrylate expressed with the following general formula [-izing 2] (Pori) is mentioned, for example.

[0021]

[Formula 2]



(式中、nは1～50、望ましくは4～20の整数を示し、R⁵は水素原子又は-CH₃を示し、R⁶は、水素原子、-CH₃又は-C₂H₅を示す)

[0022] As a monomer which has the above-mentioned ethylene glycol mono-chain, commercial items, such as a trade name "AE-350" and the Nippon Oil & Fats Co., Ltd. make (n is 6-8), can also be used.

[0023] Although it has a with a carbon numbers of four or more hydrocarbon, and it will not be limited as a monomer which has a with an above-mentioned carbon numbers of four or more hydrocarbon if copolymerization is possible, the acrylate which has this hydrocarbon and which acrylate (meta), acrylamides, allyl compound ether, vinyl ether, vinyl ester, a styrene derivative, etc. are mentioned, and has this hydrocarbon especially (meta) is the most desirable.

[0024] although the above-mentioned hydrocarbon does not ask how of saturation, partial saturation, a straight chain, branching, and cyclic structure -- a carbon number -- four or more -- desirable -- 4-30 -- the straight chain hydrocarbon of 6-22 is still more preferably desirable. as the monomer which has a with an above-mentioned carbon numbers of four or more hydrocarbon -- a carbon number -- four or more -- desirable -- 4-30 -- the alkyl ester of the straight chain-like fatty alcohol of 6-22 and an acrylic acid (meta) is mentioned preferably still more preferably, and laurylacrylate etc. is specifically used.

[0025] Moreover, although it has an amino group, and it will not be limited as a monomer which has the above-mentioned amine radical if copolymerization is possible, the acrylate and acrylamides which the acrylate (meta) which

has an amine radical, acrylamides, allyl compound ether, vinyl ether, vinyl ester, a styrene derivative, etc. are mentioned, and have an amine radical especially (meta) are the most desirable. Moreover, the compound which has cyclic structures, such as acrylic morpholine, is also contained. As an example of the monomer which has the above-mentioned amino group, dimethylaminoethyl (meta) acrylate, dimethylaminopropylacrylate, dimethyl acrylamide, an acrylic morpholine, isopropyl acrylamide, diethyl acrylamide, etc. are mentioned.

[0026] Moreover, one sort of the compound mentioned above or two sorts or more can be used for the monomer which has the monomer which has the above-mentioned quarternary-ammonium-salt radical, the monomer which has the above-mentioned ethylene glycol chain, the monomer which has a with an above-mentioned carbon numbers of four or more hydrocarbon, and the above-mentioned amine radical.

[0027] In addition, in addition to the monomer mentioned above, in this invention, the alkyl diacrylate which has an ant (meta) roil radical may be further used for both ends.

[0028] As for the amount of the monomer used which has the above-mentioned ethylene glycol chain with desirable [the amount of the monomer used which has the above-mentioned quarternary-ammonium-salt radical in the copolymer of above-mentioned ** and **'] it being 50 - 90 % of the weight, it is desirable that it is 10 - 50 % of the weight.

Moreover, when using the monomer which has a with an above-mentioned carbon numbers of four or more hydrocarbon, as for the amount of this monomer used in the copolymer of above-mentioned **', it is desirable that it is 0 - 40 % of the weight. Moreover, as for the amount of the monomer used which has the above-mentioned ethylene glycol chain with desirable [the amount of the monomer used which has the above-mentioned amine radical in the copolymer of above-mentioned ** and **'] it being 50 - 90 % of the weight, it is desirable that it is 10 - 50 % of the weight.

Moreover, when using the monomer which has a with an above-mentioned carbon numbers of four or more hydrocarbon, as for the amount of this monomer used in the copolymer of above-mentioned **', it is desirable that it is 0 - 40 % of the weight.

[0029] In order to prepare the copolymer of above-mentioned ** and **', by the well-known approach, it can carry out carrying out radical copolymerization etc., and each above-mentioned monomer can usually be obtained easily.

Moreover, in order to prepare the copolymer of above-mentioned ** and **' After carrying out [carry out / usually / by the well-known approach / radical copolymerization of each above-mentioned monomer], They are the above-mentioned X, such as a dimethyl sulfate, diethyl sulfate, alkyl halide, and alcoholic halide, to this system of reaction. - The compound which can introduce the opposite anion expressed is added. This compound can be made to be able to react with the copolymerization object obtained by the above-mentioned copolymerization, and it can obtain easily by forming this copolymerization object into 4 class.

[0030] Moreover, the above-mentioned tin-palladium system activator which can be used in this invention is a component used as the so-called catalyst, and the colloidal solution containing tin and palladium is used preferably. the colloid activator obtained when this colloidal solution mixes stannous chloride and a palladium chloride -- it is -- a stannous chloride solution -- compared with the case of being independent, it is quite stable, and a drug solution life is also boiled markedly and is long. As the above-mentioned colloidal solution, either a hydrochloric-acid system tin-palladium system activator or a salt system tin-palladium system activator can be used. Specifically, the solution "Catalyst C" by the Hitachi Chemical Co., Ltd. make, trade name "HS-201B", product [made from SHIPUREI], and trade name "queue POJITTO catalyst 9F" "KYATAPOJITTO 44" Okuno Pharmaceuticals company etc. can be used.

[0031] Moreover, especially as the above-mentioned nonelectrolytic plating liquid used in this invention, although not limited, the thing of a nickel system is desirable and a nickel-boron system, a nickel-Lynn system, a nickel-tungsten system, etc. are mentioned.

[0032] In order to ** and to enforce the nonelectrolytic plating approach of this invention, after processing it with the above-mentioned tin-palladium system activator after processing the front face of the above-mentioned resin Plastic solid, or the front face of the above-mentioned substrate with the above-mentioned copolymer A, and making a catalyst nucleus stick to this front face, it can process with nonelectrolytic plating liquid and can carry out by making a metal coat form.

[0033] Furthermore, if it explains concretely, in order to process the above-mentioned front face with the above-mentioned copolymer A, the approach immersed in the solution of the above-mentioned copolymer in the above-mentioned resin Plastic solid or the above-mentioned substrate, the method of spraying this solution on the front face of the above-mentioned resin Plastic solid or the above-mentioned substrate, or the approach of carrying out spin coating processing is mentioned.

[0034] Under the present circumstances, the above-mentioned copolymer A can be used as one sort or two sorts or more of mixture. Moreover, as for the above-mentioned solution, it is desirable that it is the water solution which contains the above-mentioned copolymer A one to 5% of the weight still more preferably 0.001 to 10% of the weight preferably, and

ethyl alcohol, isopropyl alcohol, etc. may be suitably added in this water solution in this case.

[0035] moreover -- although especially processing time in this case is not limited to dozens of second - it is desirable to specifically consider as for 0.5 - 3 minutes several minutes. Moreover, although the above-mentioned solution may be used in ordinary temperature, or it may be used, heating, it is desirable to adjust concentration etc., to use it in ordinary temperature, if, and to perform the above-mentioned processing.

[0036] As for after termination of processing by the above-mentioned copolymer A, it is desirable that rinsing removes the superfluous above-mentioned copolymer A.

[0037] Moreover, it is desirable to carry out by carrying out the spin coat of the above-mentioned colloidal solution of the above-mentioned tin-palladium system activator to the above-mentioned front face, or immersing the above-mentioned substrate in this colloidal solution, in order to process with the above-mentioned tin-palladium system activator, as for the processing time, it is desirable to consider as for 0.5 - 20 minutes, and, as for processing temperature, it is desirable to consider as 20-40 degrees C. By performing this processing, it will be in the condition that the catalyst nucleus stuck to the above-mentioned front face.

[0038] Moreover, after processing by the above-mentioned colloidal solution, it is desirable to remove a surface tin component and it can use a sulfuric acid, a hydrochloric acid, a sodium-hydroxide water solution, etc. the commercial item called an accelerator on the occasion of removal of the tin component of this front face. As an example of the approach of removing the tin component of the above-mentioned front face, it can carry out carrying out a spin coat to the above-mentioned front face, and making it react to it for 0.5 - 15 minutes etc., and accelerators, such as the Hitachi Chemical Co., Ltd. make and a trade name "ADP-501", the product made from SHIPUREI, a trade name "an accelerator 19", etc. can be performed.

[0039] Moreover, rinsing is desirable before after termination of processing by the above-mentioned colloidal solution performs processing with the above-mentioned nonelectrolytic plating liquid.

[0040] moreover -- for processing with the above-mentioned nonelectrolytic plating liquid -- the whole surface -- it is necessary to process so that a uniform plating layer may be formed Although especially the thickness of the plating formed does not limit, its about 300-2000Å is desirable. As for the processing time of processing with the above-mentioned nonelectrolytic plating liquid, it is desirable that it is for 1 - 10 minutes, and 20-70 degrees C of processing temperature are usually 25-45 degrees C preferably.

[0041]

[Example] Subsequently, although the manufacture approach of the stamper of this invention is explained with reference to a drawing while an example and the example of a comparison explain the nonelectrolytic plating approach of this invention still more concretely, this invention is not limited to these.

[0042] (Composition of compound A 1) Ten weight sections were taught for laurylacrylate, 20 weight sections, the dimethylamino ethyl acrylate 40 weight section, and the tetrahydrofuran 150 weight section as a solvent were taught to the reflux condenser, the thermometer, and the container that has a stirrer for polyethylene-glycol acrylate [the Nippon Oil & Fats Co., Ltd. make, a trade name "AE-350", and the ethylene glycol chain length 6-8], "V-65" (the Wako Pure Chem make, trade name) was added as a radical polymerization initiator, and the polymerization reaction was performed under tetrahydrofuran reflux for 10 hours. then, the above-mentioned system of reaction -- a dimethyl sulfate -- a mol [ethyl acrylate / above-mentioned / dimethylamino] -- in addition, it flowed back further for 1 hour, and the 4th class-ized reaction was performed. Washing and reprecipitation were performed for the reaction solution by the hexane after reaction termination, and compound A 1 was obtained. In addition, even if it uses the monomer which formed dimethylamino ethyl acrylate into 4 class by the dimethyl sulfate at the time of preparation, the same compound A 1 is obtained. The obtained compound A 1 was dissolved in the mixed solvent (ethanol/water = 20/100, weight ratio) of ethanol and water, this compound A 1 carried out solution production 0.5% of the weight, and processing liquid A2 was obtained.

[0043] (Example 1) The positive type photoresist (trade name "HPR204" Fuji hunt company make) was applied to the glass substrate of 160mmphi, after drying, selection exposure was performed according to desired data, subsequently, negatives were developed and the substrate it comes to allot resin (positive type photoresist) to by the predetermined pattern was obtained.

[0044] Subsequently, this substrate is attached in a spin coating system, the spin coat of the processing liquid A2 was carried out to the front face (field where the above-mentioned resin is arranged) of this substrate, and it was made to react to it for 30 seconds. It continues, and the spin coat of 5 % of the weight (the product made from SHIPURE, trade name "catalyst 9F") of tin-palladium system activators and the water solution containing 5 % of the weight of concentrated hydrochloric acid was carried out to the above-mentioned front face, and they were made to react to it after spin rinsing for about 1 minute. Carried out the spin coat of the 5 % of the weight (product [made from SHIPURE],

trade name "accelerator 19") water solution of accelerators, it was made to react for about 1 minute, and the catalyst nucleus was made to stick to the above-mentioned front face after spin rinsing for removal of a surface tin component. Carried out spin rinsing, and carried out the spin coat of the non-electrolyzed nickel liquid (water solution containing the product made from SHIPURE, "trade name OS 1580" 15 % of the weight, and 3 % of the weight of ammonia) warmed at about 60 degrees C, it was made to react for about 10 minutes after reaction termination, and the nickel coat was made to form.

[0045] Subsequently, it rinses, and after making it dry, electrocasting was performed by having used the above-mentioned substrate as the cathode, and about 300-micrometer nickel layer was made to form. Next, removed the substrate from equipment, the nickel layer was made to exfoliate from a glass substrate, the coat of the protection lacquer was carried out to the field in which the pit is formed after washing this nickel layer, rear-face polish and blanking processing were performed, and the stamper was obtained. The signal property with a good place of there being no exterior defect of the obtained stamper, and having evaluated the signal property was acquired. Moreover, when 50 stampers were produced similarly and those block error rates were measured, the average was 2/sec.

[0046] (Example 1 of a comparison) When 50 stampers were produced like the example 1 instead of the processing liquid A2 used in the example 1 except having carried out processing in the water solution for about 5 minutes (this being the least concentration and the minimum time amount for obtaining a uniform nonelectrolytic plating layer) the "cleaner conditioner 231" (trade name, product made from SHIPUREI) 5% of the weight and those block error rates were measured, the average was 10/sec.

[0047] [Production of optical disk original recording (stamper)] Next, it explains still more concretely, referring to the desirable manufacturing installation used in this invention which shows an example 1 to drawing 1. Here, drawing 1 is the schematic diagram in which omitting the details and showing the desirable manufacturing installation used in case a stamper is manufactured using the nonelectrolytic plating approach of this invention (to namely, the manufacture approach of the stamper of this invention).

[0048] The manufacturing installation 10 preferably used for this invention shown in drawing 1. A laser beam is irradiated according to the data (information signal) recorded on an optical sensitization layer. The 1st unit 1 which forms the sensitization part according to an information signal, and the input port which throws in a substrate from the equipment outside, The 2nd unit 2 which has the desiccation device in which a front face is made to dry the substrate which carried out the coat of the photoresist, the 3rd unit 3 which carries out the coat of the positive type photoresist to a substrate so that it may become with uniform thickness, and forms an optical sensitization layer, and the exposed optical sensitization layer are developed. It has the 4th unit 4 and taking-out opening which electric-conduction--ization-process the front face of the substrate which supports the optical sensitization layer which remains by the predetermined pattern. It comes to provide the 6th unit 6 which carries out the coat of the protection lacquer to the front face of a stamper on which the pit was formed in the 5th unit 5 which forms a metal layer in the electric-conduction--ization-processed front face by electrocasting, and a front face. Furthermore, the conveyance device for conveying a substrate is attached in the above-mentioned manufacturing installation between each unit, the temperature and humidity in equipment are managed uniformly, and it is managed by the non-dust condition.

[0049] The disk-like glass base of the diameter of 160mm is supplied to the 2nd unit 2 of the manufacturing installation shown in drawing 1. After rinsing a substrate in the 3rd unit 3, "a photoresist HPR204" (a trade name, the Fuji hunt company make) is applied to a front face with the spin coat which used the spin coater. Next, after having followed after desiccation in the 2nd unit 2, following the information signal in the 1st unit 1 and making it expose alternatively, it conveyed to the 4th unit 4.

[0050] In the 4th unit 4, the above-mentioned glass base was installed on the stage of a spin coater by the handling system, and carried out the vacuum suction chuck on the stage. It continued, spin processing of the alkali system developer was carried out, dissolution removal of the sensitization part was carried out, when the predetermined information pit was formed, development was stopped, spin washing was further carried out enough with ultrapure water, and the glass base which supports the above-mentioned optical sensitization layer which remains by the predetermined pattern was acquired.

[0051] Next, after having processed with the above-mentioned tin-palladium system activator after processing with the above-mentioned copolymer A1 like a publication in the example 1, and making a catalyst nucleus stick to the above-mentioned front face in this 4th unit 4, it processed with the above-mentioned nonelectrolytic plating liquid, and the metal coat was made to form.

[0052] Next, the above-mentioned glass base was conveyed to the 5th unit 5, electrocasting was performed by having used this glass base as the cathode, and about 300-micrometer nickel layer was formed.

[0053] Next, after having taken out the above-mentioned glass base in which the nickel layer as a metal layer was

formed from the manufacturing installation, exfoliating this nickel layer from this glass base and washing this nickel layer, the coat of the protection lacquer carried out to the field in which this nickel layer is supplied to the 6th unit 6, and the pit of this nickel layer is formed, rear-face polish and blanking processing were performed, and the stamper was obtained. The signal property with a good place of there being no exterior defect of the obtained stamper, and having evaluated the signal property was acquired.

[0054]

[Effect of the Invention] Without degrading the front face of the resin arranged on the substrate, or a resin Plastic solid according to the nonelectrolytic plating approach of this invention, a catalyst nucleus can be formed in front faces, such as resin, good, and nonelectrolytic plating can be performed good. Although the reason above-mentioned effectiveness is acquired is not certain in this invention, after processing with the above-mentioned copolymer A, by processing with a tin-palladium system activator, the radical for this copolymer A to adsorb on a resin front face into a molecule and the radical which has the function which raises wettability are contained, and it thinks because it excels in the adsorption capacity to the front face for being a polymer further.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-283950

(43) 公開日 平成8年(1996)10月29日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 18/20			C 2 3 C 18/20	Z
18/28			18/28	Z
C 2 5 D 1/00	3 2 1		C 2 5 D 1/00	3 2 1
5/56			5/56	B
G 1 1 B 7/26	5 1 1	8721-5D	G 1 1 B 7/26	5 1 1
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 7 頁)				

(21) 出願番号 特願平7-84353

(22) 出願日 平成7年(1995)4月10日

(71) 出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72) 発明者 上山 健一

栃木県芳賀郡市貝町赤羽2606 花王株式会社
社研究所内

(72) 発明者 敦賀 鉄也

栃木県芳賀郡市貝町赤羽2606 花王株式会
社研究所内

(72) 発明者 市村 育久

栃木県芳賀郡市貝町赤羽2606 花王株式会
社研究所内

(74) 代理人 弁理士 羽鳥 修 (外1名)

(54) 【発明の名称】 無電解めっき方法及びスタンパーの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 基板上に配された樹脂や樹脂成形体の表面を劣化させることなく、樹脂等の表面に良好に触媒核を形成し、無電解めっきを良好に行なうことができる無電解めっき方法を提供すること。

【構成】 樹脂成形体の表面又は所定のパターンで樹脂が配されてなる基板の表面に無電解めっきを施す無電解めっき方法であって、上記表面を、側鎖に第4級アンモニウム塩残基及びエチレングリコール鎖残基を有する共重合体で処理した後、錫-パラジウム系活性剤で処理して該表面に触媒核を吸着させた後、無電解めっき液で処理し、金属被膜を形成させることを特徴とする無電解めっき方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 樹脂成形体の表面又は所定のパターンで樹脂が配されてなる基板の表面に無電解めっきを施す無電解めっき方法であって、

上記表面を、側鎖に第 4 級アンモニウム塩残基及びエチレングリコール鎖残基を有する共重合体で処理した後、錫-パラジウム系活性剤で処理して該表面に触媒核を吸着させた後、無電解めっき液で処理し、金属被膜を形成させることを特徴とする無電解めっき方法。

【請求項 2】 上記重合体は、少なくとも第 4 級アンモニウム塩基を有するモノマーとエチレングリコール鎖を有するモノマーとを共重合して得られた共重合体であることを特徴とする請求項 1 記載の無電解めっき方法。

【請求項 3】 上記重合体は、第 4 級アンモニウム塩基を有するモノマーとエチレングリコール鎖を有するモノマーと炭素数 4 以上の炭化水素を有するモノマーとを共重合して得られた共重合体であることを特徴とする請求項 2 記載の無電解めっき方法。

【請求項 4】 上記重合体は、少なくともアミン基を有するモノマーとエチレングリコール鎖を有するモノマーとを共重合して得られた共重合物を 4 級化して得られる共重合体であることを特徴とする請求項 1 記載の無電解めっき方法。

【請求項 5】 上記重合体は、アミン基を有するモノマーとエチレングリコール鎖を有するモノマーと炭素数 4 以上の炭化水素を有するモノマーとを共重合して得られた共重合物を 4 級化して得られる共重合体であることを特徴とする請求項 4 記載の無電解めっき方法。

【請求項 6】 上記の所定のパターンで樹脂が配されてなる基板は、ガラス基板上に感光性樹脂を塗布した後、該感光性樹脂を露光・現像して、該感光性樹脂を所定のパターンで残存させて形成されていることを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載の無電解めっき方法。

【請求項 7】 基板に光感光層を形成し、該光感光層を所望のデータにしたがって感光させ、感光された該光感光層を現像し、所定のパターンで残存する該光感光層を担持する基板の表面を、請求項 1 記載の無電解めっき方法により無電解めっきを施すことにより、導電化処理し、導電化された該表面に電鍍により金属層を形成する光ディスクの製造用のスタンパーの製造方法。

【請求項 8】 基板に光感光層を形成する光感光層形成工程と、該光感光層を乾燥させる乾燥工程と、該光感光層を所望のデータにしたがって感光させる感光工程と、感光された該光感光層を現像し、所定のパターンで残存する該光感光層を担持する基板の表面を導電化処理する導電化工程と、導電化された該表面に電鍍により金属層を形成する金属層形成工程とを行なう光ディスクの製造に用いられるスタンパーの製造方法において、上記導電化工程における上記導電化処理は、請求項 1 記載の無電解めっき方法により行なうことを特徴とするス

タンパーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、無電解めっき方法に関し、更に詳細には、光感光層、具体的にはフォトレジスト膜が形成されている基板等に、良好に無電解ニッケルめっきを施すことができる無電解めっき方法及び該無電解めっき方法を利用したスタンパーの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 無電解めっき法は、溶液中に含まれている還元剤によって金属イオンを還元させることによって、被めっき体の表面に金属もしくは合金析出させる方法である。この無電解めっき方法は、現在、プリント回路における回路パターンの形成や、スルーホールめっき、ハードディスク用基板上における下地膜の形成、コンピュータのカバーの電磁波シールド等に利用されているが、コンパクトディスク (CD) やビデオディスク等の光ディスクを製造するための原盤 (スタンパー) 作製も有力な適用分野の一つである。

【0003】 例えば、上記スタンパーは、以下のようにして作製されている。即ち、表面が平滑なガラス基板上にポジ型フォトレジストを均一な厚さとなるようにコートしてフォトレジスト層を形成し、これを乾燥させた後、レーザー光線を用いて該フォトレジスト層に情報信号に従った感光部分を形成し、次いでこれを現像液で現像することにより該感光部分を溶解除去して情報信号のビットを形成する。次に、該表面に無電解ニッケルめっきを施して情報記録原盤表面を導電化処理する。その後、ニッケル層を電鍍により形成し、これを剥離して成形用の原盤 (スタンパー) を得る。

【0004】 このような無電解めっき法により析出される金属としては、銀、銅、およびニッケル、金等いくつかの種類は知られているが、上述したスタンパーの製造における導体処理においては、ピンホール等の欠陥が少なく硬度の大きく、また、後工程のニッケル電鍍膜とのなじみの良い、ニッケルが有効であり、広く用いられている。

【0005】 ところで、一般に非金属を被めっき体として、その表面に無電解めっき法により金属被膜を形成させるためには、その前処理として該表面に金属の析出反応の開始点となる触媒を吸着させておき、これを核として金属を析出させる方法が一般的である。従って、触媒をいかに良好に吸着させるか、即ち、吸着された触媒により形成される触媒核の吸着状態及び吸着量が無電解めっきが良好に行えるか否かについて大きな影響を及ぼす。

【0006】 上記触媒としては、錫イオンとパラジウムイオンとの両者を含む、所謂キャタリストとよばれる錫-パラジウム系活性剤を用いるのが一般的である。該キ

ャタリストは、塩化第一錫と塩化パラジウムを混合することにより得られるコロイド状活性剤であるが、該キャタリストを樹脂表面に良好に吸着させて良好に触媒核を形成するためには、前処理をする必要がある。上記前処理の方法としては、まず、硫酸-クロム酸によるエッチング処理が挙げられるが、上記スタンプの製造におけるフォトレジスト表面にめっきをする場合等には、該フォトレジストの耐薬品性が十分でないため、該フォトレジストの表面を大きく劣化させてしまい、良好なピットを形成させることができないという問題がある。また、このような問題を解消するために、界面活性剤系処理剤が開発されているが、該界面活性剤系処理剤は、強いアルカリ性を示すために、上記フォトレジストを溶解したり、又は逆に界面活性剤の吸着力が弱く、上記キャタリストを良好に吸着させるような上記表面の十分な改質が行えないという問題がある。

【0007】従って、本発明の目的は、基板上に配された樹脂や樹脂成形体の表面を劣化させることなく、樹脂等の表面に良好に触媒核を形成し、無電解めっきを良好に行なうことができる無電解めっき方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解消すべく鋭意検討した結果、特定の共重合体で樹脂表面を処理した後、無電解めっきを施すことにより、上記目的を達成し得ることを知見した。

【0009】本発明は、上記知見に基づいてなされたもので、樹脂成形体の表面又は所定のパターンで樹脂が配されてなる基板の表面に無電解めっきを施す無電解めっき方法であって、上記表面を、側鎖に第4級アンモニウム塩残基及びエチレングリコール鎖残基を有する共重合体で処理した後、錫-パラジウム系活性剤で処理して該表面に触媒核を吸着させた後、無電解めっき液で処理し、金属被膜を形成させることを特徴とする無電解めっき方法を提供するものである。

【0010】また、本発明は、基板に光感光層を形成し、該光感光層を所望のデータにしたがって感光させ、感光された該光感光層を現像し、所定のパターンで残存する該光感光層を担持する基板の表面を、上記の本発明の無電解めっき方法により無電解めっきを施すことにより、導電化処理し、導電化された該表面に電鍍により金属層を形成する光ディスクの製造用のスタンプの製造方法を提供するものである。

【0011】更に本発明は、基板に光感光層を形成する光感光層形成工程と、該光感光層を乾燥させる乾燥工程と、該光感光層を所望のデータにしたがって感光させる感光工程と、感光された該光感光層を現像し、所定のパターンで残存する該光感光層を担持する基板の表面を導電化処理する導電化工程と、導電化された該表面に電鍍により金属層を形成する金属層形成工程とを行なう光デ

ィスクの製造に用いられるスタンプの製造方法において、上記導電化工程における上記導電化処理は、上記の本発明の無電解めっき方法により行なうことを特徴とするスタンプの製造方法。

【0012】以下、本発明の無電解めっき方法について、詳細に説明する。本発明において、無電解めっきが施される上記樹脂成形体としては、ガラス、シリコンウエハー、セラミック、樹脂等を挙げることができる。

【0013】また、本発明において無電解めっきが施される上記所定のパターンで樹脂が配されてなる基板としては、光ディスク等の製造用のスタンプを製造するに際して用いられる、所定のパターンで樹脂が配されてなる基板が挙げられる。具体的には、ガラス基板上に感光性樹脂（ポジ型フォトレジスト）を塗布した後、所望のデータに従って該感光性樹脂を露光し現像（感光部分を溶解・除去）して、溶剤不溶化部分の該感光性樹脂を所定のパターンで残存させてなるもの等が挙げられる。

【0014】また、本発明において用いられる上記共重合体（以下、「共重合体A」という）は、側鎖に第4級アンモニウム塩残基及びエチレングリコール鎖残基を有する共重合体である。該共重合体は、その主鎖が、基本的にC-C結合のものであることが望ましいが、アミド結合、イミド結合、ウレタン結合、ペプチド結合、エステル結合又はエーテル結合などがあってもよい。

【0015】上記共重合体としては、具体的には、下記①及び②の共重合体等が挙げられる。

①. 少なくとも第4級アンモニウム塩基を有するモノマーとエチレングリコール鎖を有するモノマーとを共重合して得られた共重合体。

②. 少なくともアミン基を有するモノマーとエチレングリコール鎖を有するモノマーとを共重合して得られた共重合物を4級化して得られる共重合体。

【0016】また、上記①の共重合体としては、下記①'の共重合体が好ましく、上記②の共重合体としては、下記②'の共重合体が好ましい。

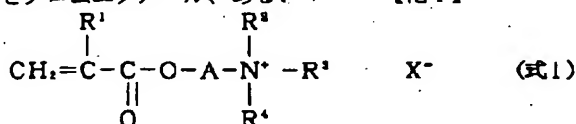
①'. 第4級アンモニウム塩基を有するモノマーとエチレングリコール鎖を有するモノマーと炭素数4以上の炭化水素を有するモノマーとを共重合して得られた共重合体。

②'. アミン基を有するモノマーとエチレングリコール鎖を有するモノマーと炭素数4以上の炭化水素を有するモノマーとを共重合して得られた共重合物を4級化して得られる共重合体。

【0017】上記の第4級アンモニウム塩基を有するモノマーとしては、4級アンモニウム基を有し共重合可能なものであれば限定されないが、(メタ)アクリレート類、アクリルアミド類、アリルエーテル類、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、スチレン誘導体等が挙げられ、中でも4級アンモニウム塩基を有する(メタ)アクリレート、アクリルアミドが好ましく挙げられる。該4

5

級アンモニウム塩基を有する(メタ)アクリレートとしては、具体的には、下記一般式〔化1〕で表される化合物等が挙げられる。また、ベタイン型、例えばジメチルアミノエチルアクリレートをブロムエタノール、あるいは*



(式中、 R^1 は水素原子または $-\text{CH}_3$ を示し、 R^2 及び R^3 は、それぞれ、水素原子、炭素数1~4のアルキル基又は炭素数1~4のヒドロキシアルキル基を示す。また、Aは、炭素数1~10のアルキレン基又は炭素数1~10のヒドロキシアルキル基を示し、 R^4 は炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~10のヒドロキシアルキル基または炭素数1~10のラルキル基を示す。また、Xは対アニオンを示す)

【0019】また、 X^- の示す対アニオンとしては、例えば CH_3SO_4^- 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4^-$ 、 Cl^- 、 Br^- 、 HSO_4^- 、 H_2PO_4^- 、 CH_3COO^- 、 CH_3SO_3^- 、 NO_3^- 等が挙げられる。

【0020】また、上記エチレングリコール鎖を有するモノマーは、分子中にエチレングリコール鎖を有し、共重合可能な化合物であれば特に制限されないが、分子中にエチレングリコール鎖を有する、(メタ)アクリレート類、アクリルアミド類、アリルエーテル類、ビニルエ



(式中、nは1~50、望ましくは4~20の整数を示し、 R^2 は水素原子又は $-\text{CH}_3$ を示し、 R^1 は、水素原子、 $-\text{CH}_3$ 又は $-\text{C}_2\text{H}_5$ を示す)

【0022】上記エチレングリコールモノ鎖を有するモノマーとしては、商品名「AE-350」、日本油脂(株)製(nが6~8)等の市販品を用いることもできる。

【0023】上記の炭素数4以上の炭化水素を有するモノマーとしては、炭素数4以上の炭化水素を有し、共重合可能なものであれば限定されないが、該炭化水素を有する、(メタ)アクリレート類、アクリルアミド類、アリルエーテル類、ビニルエーテル類、ビニルエステル類及びスチレン誘導体等が挙げられ、中でも該炭化水素を有する(メタ)アクリレート類が最も好ましい。

【0024】上記の炭化水素は、飽和、不飽和、直鎖、分岐、環状構造の如何を問わないが、炭素数が4以上、好ましくは4~30、更に好ましくは6~22の直鎖状炭化水素が望ましい。上記の炭素数4以上の炭化水素を有するモノマーとしては、炭素数が4以上、好ましくは4~30、更に好ましくは6~22の直鎖状脂肪族アルコールと(メタ)アクリル酸とのアルキルエステルが好ましく挙げられ、具体的にはラウリルアクリレート等が用いられる。

6

*は、ソディウムクロロアセテート等で4級化して得られるモノマー等も含まれる。

【0018】

〔化1〕

※エーテル類、ビニルエステル類及びスチレン誘導体等が挙げられ、中でもエチレングリコール鎖を有する(メタ)アクリレート等が好ましく挙げられる。該エチレングリコール鎖を有する(メタ)アクリレートとしては、例えば、下記一般式〔化2〕で表される(ポリ)エチレングリコールモノ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0021】

〔化2〕

【0025】また、上記のアミン基を有するモノマーとしては、アミノ基を有し、共重合可能なものであれば限定されないが、アミン基を有する、(メタ)アクリレート類、アクリルアミド類、アリルエーテル類、ビニルエーテル類、ビニルエステル類及びスチレン誘導体等が挙げられ、中でもアミン基を有する(メタ)アクリレート類、アクリルアミド類が最も好ましい。また、アクリルモルホリン等の環状構造を有する化合物も含まれる。上記のアミノ基を有するモノマーの具体例としては、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピルアクリレート、ジメチルアクリルアミド、アクリルモルホリン、イソプロピルアクリルアミド、ジエチルアクリルアミド等が挙げられる。

【0026】また、上記の第4級アンモニウム塩基を有するモノマー、上記のエチレングリコール鎖を有するモノマー、上記の炭素数4以上の炭化水素を有するモノマー及び上記のアミン基を有するモノマーは、上述した化合物の1種又は2種以上を用いることができる。

【0027】なお、本発明においては、更に、両末端に(メタ)アリロイル基を有するアルキルジアクリレート

を、上述したモノマーに加えて用いてもよい。

【0028】上記①及び①'の共重合体における上記の4級アンモニウム塩基を有するモノマーの使用量は、50～90重量%であるのが好ましく、上記のエチレングリコール鎖を有するモノマーの使用量は、10～50重量%であるのが好ましい。また、上記の炭素数4以上の炭化水素を有するモノマーを使用する場合、即ち、上記①'の共重合体における該モノマーの使用量は、0～40重量%であるのが好ましい。また、上記②及び②'の共重合体における上記アミン基を有するモノマーの使用量は、50～90重量%であるのが好ましく、上記のエチレングリコール鎖を有するモノマーの使用量は、10～50重量%であるのが好ましい。また、上記の炭素数4以上の炭化水素を有するモノマーを使用する場合、即ち、上記②'の共重合体における該モノマーの使用量は、0～40重量%であるのが好ましい。

【0029】上記①及び①'の共重合体を調製するには、上記各モノマーを通常公知の方法でラジカル共重合させる等して容易に得ることができ、また、上記②及び②'の共重合体を調製するには、上記各モノマーを通常公知の方法でラジカル共重合させる等した後、該反応系に硫酸ジメチル、硫酸ジエチル、アルキルハライド、アルコールハライド等の上記のX⁻で表わされる対アニオンを導入し得る化合物を添加して、該化合物を上記共重合により得られた共重合体と反応させて、該共重合体を4級化することにより容易に得ることができる。

【0030】また、本発明において用いることができる上記錫-パラジウム系活性剤は、所謂キャタリストとして用いられる成分であり、錫とパラジウムとを含むコロイド溶液が好ましく用いられる。該コロイド溶液は、塩化第一錫と塩化パラジウムを混合することにより得られるコロイド状活性剤であり、塩化第一錫溶液単独の場合と比べて、かなり安定であり、薬液寿命も格段に長いものである。上記コロイド溶液としては、塩酸系錫-パラジウム系活性剤又は食塩系錫-パラジウム系活性剤のいずれでも用いることができる。具体的には、日立化成社製、商品名「HS-201B」、シブレイ社製、商品名「キューボジットキャタリスト9F」、「キャタボジット44」、奥野製薬社製「キャタリストC」の溶液等を用いることができる。

【0031】また、本発明において用いられる上記無電解めっき液としては、特に限定されないが、ニッケル系のものが好ましく、ニッケル-ボロン系、ニッケル-リン系、ニッケル-タングステン系等が挙げられる。

【0032】而して、本発明の無電解めっき方法を実施するには、上記樹脂成形体の表面又は上記基板の表面を、上記共重合体Aで処理した後、上記錫-パラジウム系活性剤で処理して該表面に触媒核を吸着させた後、無電解めっき液で処理し、金属被膜を形成させることにより行なうことができる。

【0033】更に、具体的に説明すると、上記表面を上記共重合体Aで処理するには、上記樹脂成形体又は上記基板を上記共重合体の溶液に浸漬する方法、該溶液を上記樹脂成形体又は上記基板の表面に吹きつける方法、又はスピンコーティング処理する方法等が挙げられる。

【0034】この際、上記共重合体Aは、1種又は2種以上の混合物として使用することができる。また、上記溶液は、上記共重合体Aを好ましくは0.001～10重量%、更に好ましくは1～5重量%含む水溶液であるのが好ましく、この際、該水溶液にエチルアルコール、イソプロピルアルコール等を適宜添加してもよい。

【0035】また、この際の処理時間は特に限定されないが、数十秒～数分、具体的には0.5～3分間とするのが好ましい。また、上記溶液は、常温で使用してもあるいは加熱して使用しても良いが、濃度等を調整して、可能なら常温で使用し、上記処理を行なうのが望ましい。

【0036】上記共重合体Aによる処理の終了後は、水洗により過剰の上記共重合体Aを除去するのが好ましい。

【0037】また、上記錫-パラジウム系活性剤で処理するには、上記錫-パラジウム系活性剤の上記コロイド溶液を上記表面にスピンコートするか又は該コロイド溶液に上記基板を浸漬することにより行なうのが好ましく、処理時間は、0.5～20分間とするのが好ましく、処理温度は、20～40℃とするのが好ましい。該処理を行なうことにより、上記表面に触媒核が吸着した状態となる。

【0038】また、上記コロイド溶液による処理の後には、表面の錫成分を除去するのが好ましく、この表面の錫成分の除去に際しては、硫酸、塩酸、水酸化ナトリウム水溶液等や、アクセレレータと呼ばれる市販品等を用いることができる。上記表面の錫成分を除去する方法の具体例としては、日立化成社製、商品名「ADP-501」等の促進剤、シブレイ社製、商品名「アクセレレーター19」等を上記表面にスピンコートして、0.5～15分間反応させる等して行なうことができる。

【0039】また、上記コロイド溶液による処理の終了後は、上記無電解めっき液による処理を行なう前に、水洗を行なうのが好ましい。

【0040】また、上記無電解めっき液で処理するには、全面均一なめっき層が形成されるように処理を行なう必要がある。形成されるめっきの膜厚は特に限定しないが300～2000Å程度が望ましい。上記無電解めっき液による処理の処理時間は、1～10分間であるのが好ましく、また、処理温度は、通常20～70℃好ましくは25～45℃である。

【0041】

【実施例】次いで、実施例及び比較例により本発明の無電解めっき方法を更に具体的に説明すると共に、図面を

9

参照して本発明のスタンパーの製造方法について説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0042】(化合物A1の合成) 還流冷却器、温度計、および攪拌器を有する容器に、ラウリルアクリレート10重量部、ポリエチレングリコールアクリレート【日本油脂(株)製、商品名「AE-350」、エチレングリコール鎖長6~8】を20重量部、ジメチルアミノエチルアクリレート40重量部及び溶剤としてのテトラヒドロフラン150重量部を仕込み、ラジカル重合開始剤として「V-65」(和光純薬社製、商品名)を添加し、テトラヒドロフラン還流下で10時間重合反応を行った。この後、上記反応系に、硫酸ジメチルを上記ジメチルアミノエチルアクリレートと等モル加え、更に還流を1時間行ない、4級化反応を行なった。反応終了後、反応溶液をヘキサンで洗浄・再沈殿を行い、化合物A1を得た。なお、仕込み時にジメチルアミノエチルアクリレートを硫酸ジメチルで4級化したモノマーを用いても同じ化合物A1が得られる。得られた化合物A1をエタノールと水との混合溶媒(エタノール/水=20/100、重量比)に溶解し、該化合物A1の0.5重量%溶液作製し、処理液A2を得た。

【0043】(実施例1) 160mmφのガラス基板に、ポジ型フォトレジスト(商品名「HPR204」、富士ハント社製)を塗布し、乾燥した後、所望のデータに従って選択露光を行い、次いで、現像を行い、所定のパターンで樹脂(ポジ型フォトレジスト)が配されてなる基板を得た。

【0044】次いで、該基板をスピンコーティングシステムに取り付け、該基板の表面(上記樹脂が配されている面)に処理液A2をスピンコートし、30秒間反応させた。つづいて、スピン水洗後、錫-パラジウム系活性剤(シブレイ社製、商品名「キャタリスト9F」)5重量%と濃塩酸5重量%を含む水溶液を、上記表面にスピンコートし、約1分反応させた。スピン水洗後、表面の錫成分の除去のため、促進剤(シブレイ社製、商品名「アクセレレーター19」)5重量%水溶液をスピンコートし、約1分間反応させて、上記表面に触媒核を吸着させた。反応終了後、スピン水洗し、約60℃に加温した無電解ニッケル液(シブレイ社製、商品名「OS1580」15重量%及びアンモニア3重量%を含む水溶液)をスピンコートし、約10分間反応させて、ニッケル被膜を形成させた。

【0045】次いで、水洗し、乾燥させた後、上記基板をカソードとして、電鍍を行い約300μmのニッケル層を形成させた。次に、基板を装置から取り外し、ニッケル層をガラス基板から剥離させ、該ニッケル層を洗浄後、ビットが形成されている面に保護ラッカーをコートし、裏面研磨、打抜き処理を行い、スタンパーを得た。得られたスタンパーの外観上の欠陥はなく、また、信号特性を評価したところ良好な信号特性が得られた。ま

10

た、同様にしてスタンパーを50枚作製し、それらのブロックエラーレートを測定したところ、その平均は2/secであった。

【0046】(比較例1) 実施例1で用いた処理液A2のかわりに、「クリーナーコンディショナー231」(商品名、シブレイ社製)5重量%水溶液で約5分間(これは、均一な無電解めっき層を得るための最低濃度及び最低時間である)処理した以外は、実施例1と同様にスタンパーを50枚作製し、それらのブロックエラーレートを測定したところ、その平均は10/secであった。

【0047】[光ディスク原盤(スタンパー)の作製] 次に、実施例1を図1に示す本発明において用いられる好ましい製造装置を参照しつつ、更に具体的に説明する。ここで、図1は、本発明の無電解めっき方法を用いてスタンパーを製造する際に(即ち本発明のスタンパーの製造方法に)用いられる好ましい製造装置を、その細部を省略して示す概略図である。

【0048】図1に示す本発明に好ましく用いられる製造装置10は、光感光層に記録されるデータ(情報信号)に従ってレーザー光線を照射して、情報信号にしたがった感光部分を形成する第1ユニット1、基板を装置外部から投入する投入口と、表面にフォトレジストをコートした基板を乾燥させる乾燥機構とを有する第2ユニット2、基板にポジ型フォトレジストを均一な厚さとなるようにコートして光感光層を形成する第3ユニット3、感光した光感光層を現像し、所定のパターンで残存する光感光層を担持する基板の表面を導電化処理する第4ユニット4、搬出口を有し、導電化処理された表面に電鍍により金属層を形成する第5ユニット5及び表面にビットが形成されたスタンパーの表面に保護ラッカーをコートする第6ユニット6を具備してなる。さらに、上記製造装置には、各ユニット間で基板を搬送するための搬送機構が取り付けられており、また、装置内の温湿度は一定に管理され、また、無塵状態に管理されている。

【0049】図1に示す製造装置の第2ユニット2に160mm径のディスク状ガラス基盤を投入し、第3ユニット3で基板を水洗した後、表面に「フォトレジストHPR204」(商品名、富士ハント社製)をスピンコーターを用いたスピンコートにより塗布し、次に第2ユニット2で乾燥後、第1ユニット1で情報信号にしたがって選択的に感光させた後、第4ユニット4に搬送した。

【0050】第4ユニット4では、上記ガラス基盤を、ハンドリングシステムによりスピンコーターのステージ上に設置し、ステージ上に真空吸引チャックした。つづいて、アルカリ系現像液をスピン処理し、感光部分を溶解除去し、所定の情報ビットが形成された時点で現像を停止し、更に超純水により十分スピン洗浄して、所定のパターンで残存する上記光感光層を担持するガラス基盤を得た。

11

【0051】次に、該第4ユニット4にて、実施例1に記載の如く、上記共重合体A1で処理した後、上記錫-パラジウム系活性剤で処理して上記表面に触媒核を吸着させた後、上記無電解めっき液で処理し、金属被膜を形成させた。

【0052】次に、上記ガラス基盤を第5ユニット5に搬送し、該ガラス基盤をカソードとして、電鍍をおこない約300 μ mのニッケル層を形成した。

【0053】次に、金属層としてのニッケル層が形成された上記ガラス基盤を製造装置から取り出し、該ニッケル層を該ガラス基盤から剥離して、該ニッケル層を洗浄した後、該ニッケル層を第6ユニット6に投入して該ニッケル層のピットが形成されている面に保護ラッカーをコートし、裏面研磨、打抜き処理を行い、スタンパーを得た。得られたスタンパーの外観上の欠陥はなく、また、信号特性を評価したところ良好な信号特性が得られた。

12

【0054】

【発明の効果】本発明の無電解めっき方法によれば、基板上に配された樹脂や樹脂成形体の表面を劣化させることなく、樹脂等の表面に良好に触媒核を形成し、無電解めっきを良好に行なうことができる。本発明において、上述の効果が得られる理由は定かではないが、上記共重合体Aで処理した後、錫-パラジウム系活性剤で処理することにより、該共重合体Aが分子中に樹脂表面に吸着するための基とぬれ性を向上させる機能を有する基を含有しており、更には、重合体であるための表面への吸着能に優れているためと考えられる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明の無電解めっき方法を用いてスタンパーを製造する際に（即ち本発明のスタンパーの製造方法に）用いられる好ましい製造装置を、その細部を省略して示す概略図である。

【図1】

